



| | | | |
|--|--|--|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : H01M 4/50, 4/52, 4/62, 10/40 | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/70694 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. November 2000 (23.11.00) |
| <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/03682</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 25. April 2000 (25.04.00)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 199 22 522.2 15. Mai 1999 (15.05.99) DE</p> <p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): OESTEN, Rüdiger [DE/DE]; Riedbahnstrasse 75, D-64331 Weiterstadt (DE). HEIDER, Udo [DE/DE]; Lagerstrasse 37a, D-64560 Riedstadt (DE). KÜHNER, Andreas [DE/DE]; Barkhausstrasse 22, D-64289 Darmstadt (DE). LOTZ, Natascha [DE/DE]; Wixhäuser Strasse 12a, D-64390 Erzhausen (DE). AMANN, Anja [DE/DE]; Erbacher Strasse 28, D-64395 Brensbach (DE). NIEMANN, Marlies [DE/DE]; Sandgasse 98A, D-64347 Griesheim (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH; D-64271 Darmstadt (DE).</p> | | <p>(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p> | |
| <p>(54) Title: LITHIUM-MIXED OXIDE PARTICLES COATED WITH METAL-OXIDES</p> <p>(54) Bezeichnung: MIT METALLOXIDEN BESCHICHTETE LITHIUM-MISCHOXID-PARTIKEL</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to lithium-mixed oxide particles coated with metal-oxide. Said particles are used to improve the characteristics of electrochemical cells. The invention relates to undoped and doped mixed oxides which are selected from the group $\text{Li}(\text{MnMe}_x)_2\text{O}_4$, $\text{Li}(\text{CoMe}_x)\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Me}_y)\text{O}_2$ as cathode material. Me means at least one metal cation from the groups IIa, IIIa, IVa, IIb, IIIb, IVb, VIb, VIIb, VIII of the periodic table. Copper, silver, nickel, magnesium, zinc, aluminium, iron, cobalt, chromium, titanium and zircon are especially useful cations. Lithium is especially useful for the spinel compositions. The present invention also relates to lithium intercalations and insertion compounds that can be used for 4V-cathodes and have improved high temperature characteristics, especially at temperatures above room temperature. The invention further relates to the production and utilisation thereof, especially as cathode material in electrochemical cells. Various metal-oxides, especially oxides or mixed oxides of Zr, Al, Zn, Y, Ce, Sn, Ca, Si, Sr, Mg and Ti and the mixtures thereof, such as ZnO, CaO, SrO, SiO_2, CaTiO_3, MgAl_2O_4, ZrO_2, Al_2O_3, Ce_2O_3, Y_2O_3, SnO_2, TiO_2 and MgO for instance, can be used as coating materials. It has been found that the undesired reactions of the electrolyte with the electrode materials can be significantly hindered by means of the coating with said metal-oxides.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft mit Metalloxid beschichtete Lithium-Mischoxid-Partikel zur Verbesserung der Eigenschaften elektrochemischer Zellen. Sie betrifft undotierte und dotierte Mischoxide als Kathodenmaterialien, ausgewählt aus der Gruppe $\text{Li}(\text{MnMe}_x)_2\text{O}_4$, $\text{Li}(\text{CoMe}_x)\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Me}_y)\text{O}_2$, wobei Me mindestens ein Metallkation aus den Gruppen IIa, IIIa, IVa, IIb, IIIb, IVb, VIb, VIIb, VIII des Periodensystems bedeutet. Besonders geeignete Metallkationen sind Kupfer, Silber, Nickel, Magnesium, Zink, Aluminium, Eisen, Cobalt, Chrom, Titan und Zirkon, für die Spinell-Verbindungen auch Lithium. Ebenso betrifft die vorliegende Erfindung andere Lithium-Interkalationen und Insertions-Verbindungen, die für 4V-Kathoden geeignet sind mit verbesserten Hochtemperatur-eigenschaften, insbesondere bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur, deren Herstellung und Verwendung, insbesondere als Kathodenmaterial in elektrochemischen Zellen. Als Beschichtungsmaterialien sind verschiedene Metalloxide, insbesondere Oxide bzw. Mischoxide von Zr, Al, Zn, Y, Ce, Sn, Ca, Si, Sr, Mg und Ti sowie deren Mischungen, beispielsweise ZnO, CaO, SrO, SiO_2, CaTiO_3, MgAl_2O_4, ZrO_2, Al_2O_3, Ce_2O_3, Y_2O_3, SnO_2, TiO_2 und MgO, geeignet. Es wurde gefunden, daß durch die Beschichtung mit den besagten Metalloxiden die unerwünschten Reaktionen des Elektrolyten mit den Elektrodenmaterialien stark gehemmt werden können.</p> | | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidschan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Maurenien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | IJ | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | | | | | | |

MIT METALLOXIDEN BESCHICHTETE LITHIUM-MISCHOXID-PARTIKEL

Die Erfindung betrifft beschichtete Lithium-Mischoxid-Partikel zur Verbesserung der Hochtemperatur-Eigenschaften elektrochemischer Zellen.

Der Bedarf an wiederaufladbaren Lithium-Batterien ist hoch und wird in Zukunft noch sehr viel stärker ansteigen. Die Gründe hierfür sind die hohe erzielbare Energiedichte und das geringe Gewicht dieser Batterien. Anwendung finden diese Batterien in Mobiltelefonen, tragbaren Videokameras, Laptops etc.

Der Einsatz von metallischem Lithium als Anodenmaterial führt bekanntermaßen wegen der Dentritenbildung beim Auflösen und Abscheiden des Lithiums zu einer ungenügenden Zyklenfestigkeit der Batterie und zu einem erheblichen Sicherheitsrisiko (interner Kurzschluß) (J. Power Sources, 54 (1995) 151).

Die Lösung dieser Probleme geschah durch Ersatz der Lithiummetall-Anode durch andere Verbindungen, die reversibel Lithiumionen interkalieren können. Das Funktionsprinzip der Lithium-Ionen-Batterie beruht darauf, daß sowohl die Kathoden- als auch die Anodenmaterialien Lithiumionen reversibel interkalieren können. D. h. beim Laden wandern die Lithiumionen aus der Kathode, diffundieren durch den Elektrolyten und werden in der Anode interkaliert. Beim Entladen läuft derselbe Prozeß in umgekehrter Richtung ab. Aufgrund dieser Funktionsweise werden diese Batterien auch „Rocking-chair“ oder Lithium-Ionen-Batterien genannt.

Die resultierende Spannung einer solchen Zelle wird bestimmt durch die Lithium-Interkalationspotentiale der Elektroden. Um eine möglichst hohe Spannung zu erreichen, muß man Kathodenmaterialien, die Lithiumionen bei sehr hohen Potentialen und Anodenmaterialien, die Lithiumionen bei sehr niedrigen Potentialen (vs. Li/Li⁺) interkalieren, verwenden.

Kathodenmaterialien, die diesen Anforderungen genügen, sind LiCoO₂ und LiNiO₂, welche eine Schichtstruktur aufweisen, und

LiMn₂O₄, welches eine kubische Raumnetzstruktur besitzt. Diese Verbindungen deinterkalieren Lithiumionen bei Potentialen um 4V (vs Li/Li⁺). Bei den Anodenverbindungen erfüllen bestimmte Kohlenstoff-Verbindungen wie z. B. Graphit die Anforderung eines niedrigen

5 Potentials und einer hohen Kapazität.

Anfang der neunziger Jahre brachte die Firma Sony eine Lithium-Ionen-Batterie auf den Markt, die aus einer Lithiumcobaltoxid-Kathode, einem nicht-wässrigem flüssigen Elektrolyten und einer Kohlenstoff-Anode besteht (Progr. Batteries Solar Cells, 9 (1990) 20).

10 Für 4V-Kathoden werden LiCoO₂, LiNiO₂ und LiMn₂O₄ diskutiert und eingesetzt. Als Elektrolyt werden Mischungen verwendet, die neben einem Leitsalz noch aprotische Lösungsmittel enthalten. Die am häufigsten verwendeten Lösungsmittel sind Ethylenkarbonat (EC), Propylenkarbonat (PC), Dimethylkarbonat (DMC), Diethylkarbonat (DEC) und Ethylmethylkarbonat (EMC). Obwohl eine ganze Reihe von Leitsalzen diskutiert werden, wird fast ausnahmslos LiPF₆ verwendet. Als Anode dient in der Regel Graphit.

15 20 Ein Nachteil der state-of-art Batterien ist, daß die Hochtemperatlagerfähigkeit und –zyklisierbarkeit schlecht ist. Die Gründe hierfür sind neben dem Elektrolyten die verwendeten Kathodenmaterialien, insbesondere der Lithium-Mangan-Spinell LiMn₂O₄.

25 30 Der Lithium Mangan Spinell ist jedoch als Kathode für Gerätebatterien ein vielversprechendes Material. Der Vorteil gegenüber LiNiO₂- und LiCoO₂-basierten Kathoden ist die verbesserte Sicherheit im geladenen Zustand, die Ungiftigkeit und die geringeren Kosten der Rohmaterialien.

35 Nachteilig bei dem Spinell sind seine geringere Kapazität und seine ungenügende Hochtemperatlagerfähigkeit und damit verbunden schlechte Zyklenfestigkeit bei hohen Temperaturen. Als Grund hierfür wird die Löslichkeit des zweiwertigen Mangan im Elektrolyten angesehen (Solid State Ionics 69 (1994) 59; J. Power Sources 66 (1997) 129; J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 2178). Im Spinell

LiMn₂O₄ liegt das Mangan in zwei Oxidationsstufen vor, nämlich drei- und vierwertig. Der LiPF₆-haltige Elektrolyt enthält immer auch Verunreinigungen von Wasser. Dieses Wasser reagiert mit dem

Leitsalz LiPF₆ unter Bildung von LiF und sauren Komponenten, z.B.

5 HF. Diese sauren Komponenten reagieren mit dem dreiwertigen Mangan im Spinell unter Bildung von Mn²⁺ und Mn⁴⁺ (Disproportionierung: 2Mn³⁺ → Mn²⁺ + Mn⁴⁺). Diese Degradation findet auch schon bei Raumtemperatur statt, beschleunigt sich aber mit zunehmender Temperatur.

10 Eine Möglichkeit, die Stabilität des Spinells bei hohen Temperaturen zu erhöhen, besteht darin, ihn zu dotieren. Beispielsweise kann man einen Teil der Manganionen durch andere, beispielsweise dreiwertige, Metallkationen ersetzen. Antonini et al. berichten, daß Spinelle, die mit Gallium und Chrom dotiert sind (beispielsweise 15 Li_{1.02}Ga_{0.025}Cr_{0.025}Mn_{1.95}O₄) bei 55°C eine befriedigende Lager- und Zyklenstabilität zeigen (J. Electrochem. Soc, 145 (1998) 2726).

20 Einen ähnlichen Weg beschreiten die Forscher von Bellcore Inc. Sie ersetzen einen Teil des Mangans durch Aluminium und zusätzlich einen Teil der Sauerstoffionen durch Fluoridionen ((Li_{1+x}Al_yMn_{2-x-y})O_{4-z}F_z). Auch diese Dotierung führt zu einer Verbesserung der Zyklenstabilität bei 55°C (WO 9856057).

25 Ein anderer Lösungsansatz besteht darin, die Oberfläche des Kathodenmaterials zu modifizieren. In US 5695887 werden Spinellkathoden vorgeschlagen, die eine reduzierte Oberfläche aufweisen und deren katalytische Zentren durch Behandlung mit Chelatbildnern, z.B. Acetylaceton, abgesättigt werden. Solche Kathodenmaterialien zeigen deutlich reduzierte Selbstentladung und 30 verbesserte Lagerfähigkeit bei 55°C. Die Zyklfestigkeit bei 55°C wird nur leicht verbessert (Solid State Ionics 104 (1997) 13).

35 Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Kathodenpartikel mit einer Schicht zu überziehen, beispielsweise einem Lithiumborat-Glas (Solid State Ionics 104 (1997) 13). Hierfür wird ein Spinell in eine methanolische Lösung von H₃BO₃, LiBO₂*8H₂O und LiOH*H₂O

gegeben und bei 50-80°C gerührt, bis das Lösungsmittel vollständig verdampft ist. Anschließend wird das Pulver auf 600-800°C erhitzt, um die Umsetzung in das Borat zu gewährleisten. Die Lagerfähigkeit bei hohen Temperaturen wird dadurch verbessert. Eine verbesserte 5 Zyklfestigkeit wurde jedoch nicht gefunden.

In WO 98/02930 werden undotierte Spinelle mit Alkalimetallhydroxid-Lösungen behandelt. Anschließend wird der behandelte Spinell in einer CO₂ Atmosphäre erhitzt, um aus den anhaftenden Hydroxiden die entsprechenden Karbonate zu machen. Die so modifizierten 10 Spinelle zeigen verbesserte Hochtemperatur-lagerfähigkeit als auch verbesserte Zyklfestigkeit bei hohen Temperaturen.

Die Beschichtung von Elektroden zur Verbesserung von 15 verschiedenen Eigenschaften von Lithium Ionen Batterien ist schon öfters beschrieben worden.

Beispielsweise wird die Kathode und/oder Anode in der Weise beschichtet, daß auf den Stromableiter das Aktivmaterial zusammen mit Binder und einem leitfähigen Material aufpastiert wird. 20 Anschließend wird eine Paste, bestehend aus dem Beschichtungsmaterial, Binder und/oder Lösungsmittel auf die Elektrode aufgebracht. Als Beschichtungsmaterialien werden anorganische und oder organische Materialien, die leitfähig sein können, benannt, z. B. Al₂O₃, Nickel, Graphite, LiF, PVDF etc. 25 Lithium-Ionen-Batterien, die solcherart beschichtete Elektroden enthalten, zeigen hohe Spannungen und Kapazitäten sowie eine verbesserte Sicherheitscharakteristik (EP 836238).

Ganz ähnlich wird auch in US 5869208 vorgegangen. Auch hier wird 30 erst die Elektrodenpaste (Kathodenmaterial: Lithium Mangan Spinell) hergestellt und auf den Stromableiter aufgebracht. Dann wird die Schutzschicht, bestehend aus einem Metalloxid und Binder, auf die Elektrode aufpastiert. Verwendete Metalloxide sind beispielsweise Aluminiumoxid, Titanoxid und Zirkonoxid.

35 In JP 08236114 wird ebenfalls erst die Elektrode hergestellt, vorzugsweise LiNi_{0,5}Co_{0,5}O₂ als Aktivmaterial, und dann eine

Oxidschicht durch Sputtern, Vakuum Verdampfung oder CVD aufgebracht.

In JP 09147916 wird eine Schutzschicht, bestehend aus festen 5 Oxidpartikeln, beispielsweise MgO, CaO, SrO, ZrO₂, Al₂O₃ SiO₂, und einem Polymer, auf die Seite des Stromableiters aufgebracht, die die Elektrode enthält. Dadurch werden hohe Spannungen und eine hohe Zyklensfestigkeit erreicht.

Ein anderer Weg wird in JP 09165984 beschritten. Als 10 Kathodenmaterial dient der Lithium Mangan Spinell, der mit Boroxid beschichtet wird. Diese Beschichtung wird während der Spinell-Synthese erzeugt. Hierzu werden eine Lithium-, Mangan- und Borverbindung in einer oxidierenden Atmosphäre calciniert. Die so erhaltenen Boroxid-beschichteten Spinelle zeigen keine 15 Manganauflösung bei hohen Spannungen.

Es wird aber nicht nur mit oxidischen Materialien beschichtet, sondern auch mit Polymeren wie in JP 07296847 zur Verbesserung 20 der Sicherheitscharakteristik beschrieben. In JP 08250120 erfolgt die Beschichtung mit Sulfiden, Seleniden und Telluriden zur Verbesserung der Zyklen-Performance und in JP 08264183 mit 25 Fluoriden zur Verbesserung der Zyklenlebensdauer.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Elektrodenmaterialien zur 25 Verfügung zu stellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht besitzen und bei hohen Temperaturen, insbesondere bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur, verbesserte Lagerfähigkeit und Zyklensfestigkeit aufweisen.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch Lithium-Mischoxid 30 Partikel, welche mit einem oder mehreren Metalloxiden beschichtet sind.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Beschichtung 35 der Lithium-Mischoxid-Partikel und die Anwendung in elektrochemischen Zellen, Batterien und sekundären Lithiumbatterien.

Die vorliegende Erfindung betrifft undotierte und dotierte Mischoxide als Kathodenmaterialien ausgewählt aus der Gruppe $\text{Li}(\text{MnMe}_z)_2\text{O}_4$, $\text{Li}(\text{CoMe}_z)\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Me}_y)\text{O}_2$, wobei Me mindestens ein Metallkation aus den Gruppen IIa, IIIa, IVa, IIb, IIIb, IVb, VIb, VIIb, VIII des Periodensystems bedeutet. Besonders geeignete Metallkationen sind Kupfer, Silber, Nickel, Magnesium, Zink, Aluminium, Eisen, Cobalt, Chrom, Titan und Zirkon, für die Spinell-Verbindungen auch Lithium. Ebenso betrifft die vorliegende Erfindung andere Lithium-Interkalations und Insertions-Verbindungen die für 4V-Kathoden geeignet sind mit verbesserten Hochtemperatureigenschaften, insbesondere bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur, deren Herstellung und Verwendung, insbesondere als Kathodenmaterial in elektrochemischen Zellen.

15 In der vorliegenden Erfindung werden die Lithium-Mischoxid-Partikel, um eine verbesserte Lagerfähigkeit und Zyklisierbarkeit bei hohen Temperaturen (oberhalb der Raumtemperatur) zu erhalten, mit Metalloxiden beschichtet.

20 Als Beschichtungsmaterialien sind verschiedene Metalloxide, insbesondere Oxide bzw. Mischoxide von Zr, Al, Zn, Y, Ce, Sn, Ca, Si, Sr, Mg und Ti sowie deren Mischungen, beispielsweise ZnO , CaO , SrO , SiO_2 , CaTiO_3 , MgAl_2O_4 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Ce_2O_3 , Y_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 und MgO , geeignet.

25 Es wurde gefunden, daß durch die Beschichtung mit den besagten Metalloxiden die unerwünschten Reaktionen des Elektrolyten mit den Elektrodenmaterialien stark gehemmt werden können.

30 Überraschend wurde gefunden, daß es durch die Beschichtung der Lithium-Mischoxid-Partikel zur deutlichen Verbesserung der Hochtemperaturzyklenstabilität der daraus gefertigten Kathoden kommt. Dies führt fast zur Halbierung des Kapazitätsverlustes pro Zyklus des beschichteten Kathodenmaterials gegenüber unbeschichteten Kathodenmaterialien.

Zusätzlich konnte eine verbesserte Lagerfähigkeit oberhalb der Raumtemperatur gefunden werden. Mit Metalloxiden beschichtete Spinelle weisen eine deutlich reduzierte Manganauflösung auf.

5 Des Weiteren wurde gefunden, daß die Beschichtung der einzelnen Partikel gegenüber der Beschichtung der Elektrodenbänder einige Vorteile hat. Bei Beschädigung des Elektrodenmaterials kann bei den beschichteten Bändern der Elektrolyt einen großen Teil des aktiven Materials angreifen, während bei der Beschichtung der einzelnen Partikel diese unerwünschten Reaktionen stark lokalisiert bleiben.

10 Mit dem Beschichtungsverfahren werden Schichtdicken zwischen 0,03 µm und 5 µm erzielt. Bevorzugte Schichtdicken sind zwischen 0,05 µm und 3 µm. Die Lithium-Mischoxid Partikel können ein- oder mehrfach beschichtet werden.

15 Die beschichteten Lithium-Mischoxid-Partikel können mit den üblichen Träger- und Hilfsstoffen zu 4V-Kathoden für Lithium-Ionen-Batterien verarbeitet werden.

20 Zudem wird die Beschichtung bei dem Zulieferer durchgeführt, so daß der Batteriehersteller, die für das Beschichten notwendigen, Verfahrensänderungen nicht vornehmen muß.

25 Aufgrund der Beschichtung der Materialien ist auch die Verbesserung der Sicherheitsaspekte zu erwarten.

30 Durch die Beschichtung des Kathodenmaterials mit anorganischen Materialien, werden die unerwünschten Reaktionen des Elektrodenmaterials mit dem Elektrolyten stark gehemmt, und damit eine Verbesserung der Lagerfähigkeit und Zyklenfestigkeit bei höheren Temperaturen erreicht.

35 Das erfindungsgemäße Kathodenmaterial kann in sekundären Lithium-Ionen-Batterien mit gängigen Elektrolyten eingesetzt werden. Geeignet sind z.B. Elektrolyte mit Leitsalzen ausgewählt aus der Gruppe LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄, LiAsF₆, LiCF₃SO₃, LiN(CF₃SO₂)₂ oder LiC(CF₃SO₂)₃ und deren Mischungen. Die Elektrolyte können auch

organische Isocyanate (DE 199 44 603) zur Herabsetzung des Wassergehaltes enthalten. Ebenso können die Elektrolyte organische Alkalosalze (DE 199 10 968) als Additiv enthalten. Geeignet sind Alkaliborate der allgemeinen Formel

5



worin,

m und p 0, 1, 2, 3 oder 4 mit $m+p=4$ und

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind,

10

gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind,

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen oder aliphatischen Carbon-, Dicarbon- oder Sulfonsäurerestes haben,

15

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, haben oder

20

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines heterocyclischen aromatischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Bipyridyl, der unsubstituiert oder ein- bis dreifach durch A oder Hal substituiert sein kann, haben oder

25

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung einer aromatischen Hydroxysäure aus der Gruppe aromatischer Hydroxy-Carbonsäuren oder aromatischer Hydroxy-Sulfonsäuren, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann,

haben und

30

Hal F, Cl oder Br

und

A Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, das ein- bis dreifach halogeniert

sein kann, bedeuten. Ebenso geeignet sind Alkalialkoholate der allgemeinen Formel

35

$\text{Li}^+ \text{OR}^-$

sind, worin R

die Bedeutung eines aromatischen oder aliphatischen Carbon-,
Dicarbon- oder Sulfonsäurerestes hat, oder

5

die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl,
Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder
ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, hat oder

10

die Bedeutung eines heterocyclischen aromatischen Rings aus der
Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Bipyridyl, der unsubstituiert oder ein- bis
dreifach durch A oder Hal substituiert sein kann, hat oder

15

die Bedeutung einer aromatischen Hydroxysäure aus der Gruppe
aromatischer Hydroxy-Carbonsäuren oder aromatischer Hydroxy-
Sulfonsäuren, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder
Hal substituiert sein kann,

hat und

20

Hal F, Cl, oder Br,

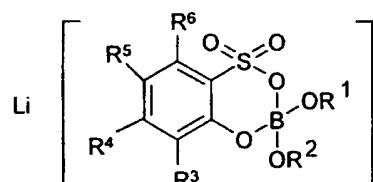
und

A Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, das ein- bis dreifach halogeniert
sein kann.

25

Auch Lithiumkomplexsalze der Formel

30



wobei

35

R¹ und R² gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine
Einfach- oder Doppelbildung direkt miteinander verbunden sind,
jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen

Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl (C₁ bis C₆), Alkoxygruppen (C₁ bis C₆) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben,

5

oder jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen heterozyklischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C₁ bis C₆), Alkoxygruppen (C₁ bis C₆) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben,

10

oder jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Hydroxylbenzoecarboxyl, Hydroxylnaphthalincarboxyl, Hydroxylbenzoesulfonyl und Hydroxylnaphthalinsulfonyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C₁ bis C₆), Alkoxygruppen (C₁ bis C₆) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben,

15

R³-R⁶ können jeweils einzeln oder paarweise, gegebenenfalls durch eine Einfach oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden, folgende Bedeutung haben:

20

1. Alkyl (C₁ bis C₆), Alkyloxy (C₁ bis C₆) oder Halogen (F, Cl, Br)
2. ein aromatischer Ring aus den Gruppen

25

Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl (C₁ bis C₆), Alkoxygruppen (C₁ bis C₆) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann,

30

Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C₁ bis C₆), Alkoxygruppen (C₁ bis C₆) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann,

die über folgendes Verfahren (DE 199 32 317) dargestellt werden

- a) 3-, 4-, 5-, 6-substituiertes Phenol in einem geeigneten

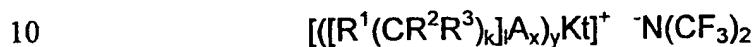
35

Lösungsmittel mit Chlorsulfonsäure versetzt wird,

b) das Zwischenprodukt aus a) mit Chlortrimethylsilan umgesetzt, filtriert und fraktioniert destilliert wird,

c) das Zwischenprodukt aus b) mit Lithiumtetramethanolat-borat(1-), in einem geeigneten Lösungsmittel umgesetzt und daraus das 5 Endprodukt isoliert wird, können im Elektrolyten enthalten sein.

Ebenso können die Elektrolyte Verbindungen der folgenden Formel (DE 199 41 566)



wobei

Kt= N, P, As, Sb, S, Se

15 A= N, P, P(O), O, S, S(O), SO₂, As, As(O), Sb, Sb(O)

R¹, R² und R³

gleich oder verschieden

20 H, Halogen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkyl C_nH_{2n+1}, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkenyl mit 1-18

Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Doppelbindungen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkinyl mit 1-18

Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen,

25 substituiertes und/oder unsubstituiertes Cycloalkyl C_mH_{2m-1}, ein- oder mehrfach substituiertes und/oder unsubstituiertes Phenyl, substituiertes und/oder unsubstituiertes Heteroaryl,

A kann in verschiedenen Stellungen in R¹, R² und/oder R³ eingeschlossen sein,

30 Kt kann in cyclischen oder heterocyclischen Ring eingeschlossen sein,

die an Kt gebundenen Gruppen können gleich oder verschieden sein

35 mit

n= 1-18

m= 3-7

k= 0, 1-6

5

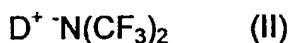
l= 1 oder 2 im Fall von x=1 und 1 im Fall x=0

x= 0,1

10

y= 1-4
bedeuten, enthalten. Das Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Alkalischmelz der allgemeinen Formel

15

mit D⁺ ausgewählt aus der Gruppe der Alkalimetalle in einem polaren organischen Lösungsmittel mit einem Salz der allgemeinen Formel

20



wobei

Kt, A, R¹, R², R³, k, l, x und y die oben angegebene Bedeutung haben und

25



bedeutet, umgesetzt wird.

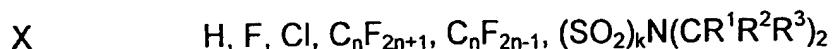
Aber auch Elektrolyte enthaltend Verbindungen der allgemeinen Formel (DE 199 53 638)

30



mit

35



5 Z H, F, Cl

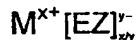
R¹, R², R³ H und/oder Alkyl, Fluoralkyl, Cycloalkyl

10 m 0-9 und falls X=H, m≠0

n 1-9

k 0, falls m=0 und k=1, falls m=1-9,

15 hergestellt durch die Umsetzung von teil- oder perfluorierten
Alkysulfonylfluoriden mit Dimethylamin in organischen Lösungsmitteln
sowie Komplexsalze der allgemeinen Formel (DE 199 51 804)



20 15 worin bedeuten:

x, y 1, 2, 3, 4, 5, 6

M^{x+} ein Metallion

25 20 E einer Lewis-Säure, ausgewählt aus der Gruppe

BR¹R²R³, AIR¹R²R³, PR¹R²R³R⁴R⁵, AsR¹R²R³R⁴R⁵, VR¹R²R³R⁴R⁵,

R¹ bis R⁵ gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine
Einfach- oder Doppelbildung direkt miteinander verbunden sind,
jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung

25 30 eines Halogens (F, Cl, Br),

eines Alkyl- oder Alkoxyrestes (C₁ bis C₈) der teilweise oder
vollständig durch F, Cl, Br substituiert sein kann,

eines, gegebenenfalls über Sauerstoff gebundenen aromatischen
Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder
Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl
(C₁ bis C₈) oder F, Cl, Br substituiert sein kann

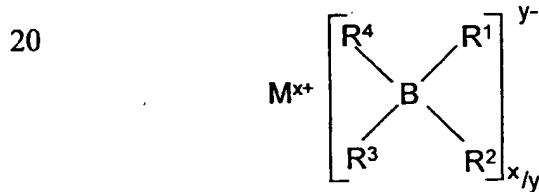
eines, gegebenenfalls über Sauerstoff gebundenen aromatischen heterozyklischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C₁ bis C₈) oder F, Cl, Br substituiert sein kann, haben können und

5 Z OR⁶, NR⁶R⁷, CR⁶R⁷R⁸, OSO₂R⁶, N(SO₂R⁶)(SO₂R⁷),
C(SO₂R⁶)(SO₂R⁷)(SO₂R⁸), OCOR⁶, wobei

10 R⁶ bis R⁸ gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung

15 eines Wasserstoffs oder die Bedeutung wie R¹ bis R⁵ haben, hergestellt durch Umsetzung von einem entsprechenden Bor- oder Phosphor-Lewis-Säure-Solvenz-Adukt mit einem Lithium- oder Tetraalkylammonium-Imid, -Methanid oder -Triflat, können verwendet werden.

Auch Boratsalze (DE 199 59 722) der allgemeinen Formel



worin bedeuten:

25 M ein Metallion oder Tetraalkylammoniumion

x,y 1, 2, 3, 4, 5 oder 6

30 R¹ bis R⁴ gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbundener Alkoxy- oder Carboxyreste (C₁-C₈) können enthalten sein. Hergestellt werden diese Boratsalze durch Umsetzung von Lithiumtetraalkoholatborat oder einem 1:1 Gemisch aus Lithiumalkoholat mit einem Borsäureester in einem aprotischen Lösungsmittel mit einer geeigneten Hydroxyl- oder Carboxylverbindung im Verhältnis 2:1 oder 4:1.

Nachfolgend wird ein allgemeines Beispiel der Erfindung erläutert.

Verfahren zur Beschichtung von Kathodenmaterialien

5 4 V-Kathodenmaterialien, insbesondere Materialien mit Schichtstruktur (z.B. $\text{Li}(\text{CoMe}_z)\text{O}_2$ oder $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Me}_y)\text{O}_2$) und Spinelle (z.B. $\text{Li}(\text{MnMe}_z)_2\text{O}_4$), werden in polaren organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Alkohole, Aldehyde, Halogenide oder Ketone, Spinelle auch in Wasser, suspendiert und in ein Reaktionsgefäß gegeben. Die Materialien können auch in unpolaren 10 organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Cycloalkanen oder Aromaten, suspendiert werden. Das Reaktionsgefäß ist beheizbar und mit einem Rührer ausgestattet. Die Reaktionslösung wird auf Temperaturen zwischen 10 und 100°C, in Abhängigkeit vom Siedepunkt des Lösungsmittels, erwärmt.

15 Als Beschichtungslösung sind lösliche Metallsalze, ausgewählt aus der Gruppe der Zirkonium-, Aluminium-, Zink-, Yttrium-, Cer-, Zinn-, Calcium-, Silicium-, Strontium-, Titan- und Magnesiumsalze und deren Mischungen, die in organischen Lösungsmitteln, bzw. Wasser löslich sind, geeignet. Als Hydrolyselösung sind, entsprechend des 20 verwendeten Lösungsmittels der Beschichtungslösung, Säuren, Basen oder Wasser geeignet.

25 Die Beschichtungslösung und die Hydrolyselösung werden langsam zudosiert. Die Dosiermengen und Geschwindigkeiten sind abhängig von den gewünschten Schichtdicken und den eingesetzten Metallsalzen. Um zu gewährleisten, daß die Hydrolysereaktion quantitativ abläuft, wird die Hydrolyselösung im Überschuß zugegeben.

30 Nach dem Ende der Reaktion wird die Lösung abfiltriert und das erhaltene Pulver getrocknet. Um eine vollständige Umsetzung in das Metalloxid sicherzustellen, muß das getrocknete Pulver noch calciniert werden. Das Pulver wird auf 400°C bis 1000°C, vorzugsweise auf 700 bis 850°C, erhitzt und 10 min bis 5 Stunden, 35 vorzugsweise 20 bis 60 min, bei dieser Temperatur gehalten.

Die Beschichtung der Partikel kann ein- oder mehrfach durchgeführt werden. Dabei kann, falls gewünscht, die erste Beschichtung mit einem Metallocid und die nächsten Beschichtungen mit den Oxiden anderer Metalle erfolgen.

5

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken.

10

15

20

25

30

35

BeispieleBeispiel 1

5

Verfahren zur Beschichtung von Kathodenmaterialien mit ZrO_2

10

100g Lithium-Mangan-Spinell, SP30 Selectipur® der Firma Merck, und 500ml Ethanol, welches als Lösungsmittel dient, werden in einen 2 Literkolben gegeben. Dieser Kolben taucht in ein Wasserbad ein und ist mit einem Rührwerkzeug versehen. Das Wasserbad wird auf 40°C erhitzt.

15

Als Beschichtungslösung dient Tetrapropylorthozirkonat (26,58 g), welches in Ethanol (521, 8 ml) gelöst wird. Als Hydrolyselösung dient Wasser (14,66 g). Beide Lösungen werden langsam zudosiert. Die Zirkonpropylatzugabe ist nach ca. 6,5 Stunden beendet. Um zu gewährleisten, daß die Hydrolysereaktion auch quantitativ abläuft, wird zur Nachhydrolyse noch weitere 16,2 Stunden Wasser (36,4 g) zugegeben.

20

Nach Ende der Reaktion wird die ethanolische Lösung abfiltriert und das erhaltene Pulver bei ca. 100°C getrocknet. Um eine vollständige Umsetzung in das ZrO_2 sicherzustellen, muß das getrocknete Pulver noch calciniert werden. Daher wird nach der Trocknung das Pulver auf 800°C erhitzt und 30 min bei dieser Temperatur gehalten.

Beispiel 2:

30

Lagertest bei erhöhten Temperaturen

35

Es werden kommerziell erhältliche Spinell-Kathodenpulver, SP30 und SP35 Selectipur® von Merck, eingesetzt. Die Proben, SP30, unbehandelt und mit ZrO_2 -beschichteter SP30, werden jeweils in eine 1-Liter Aluminiumflasche gegeben (ca. 3g Probe) und mit 30ml Elektrolyt versetzt (LP600 Selectipur® von Merck, EC:DEC:PC 2:1:3

1M LiPF₆). Anschließend werden die Aluminiumflaschen gasdicht verschlossen. Diese Vorbereitungen werden alle in einer mit Argon gespülten Glove-Box durchgeführt. Die so vorbereiteten Flaschen werden dann aus der Glove-Box ausgeschleust und in einem

5 Trockenschrank bei 80°C 6 bzw. 13 Tage gelagert. Nach Beendigung des Lagertests werden die auf Raumtemperatur abgekühlten Aluminiumflaschen wieder in die Glove-Box eingeschleust und dort geöffnet. Der Elektrolyt wird abfiltriert und die im Elektrolyt gelöste Manganmenge wird mittels ICP-OES quantitativ bestimmt.

10

In Tabelle 1 sind die Analysenergebnisse der unbeschichteten und beschichteten Lithium-Mangan-Spinelle gegenübergestellt.

15

| | SP30 unbeschichtet | SP30 beschichtet mit ZrO ₂ |
|-------------------------|--------------------|---------------------------------------|
| Raumtemperatur, 15 Tage | 5ppm | 3ppm |
| 80°C, 6 Tage | 220ppm | 100ppm |
| 80°C, 13 Tage | 460ppm | 140ppm |

Tabelle 1: Ergebnisse der Manganbestimmung

25

Die Manganauflösung bei den nicht beschichteten Spinellen ist sehr stark und nimmt mit zunehmender Zeit weiter zu. Bei den beschichteten Spinellen dagegen ist die Manganauflösung deutlich reduziert sowohl in absoluten Zahlen als auch als Funktion der Lagerzeit. Die deutliche Verbesserung der Hochtemperatlagerfähigkeit auf Grund der Metalloxidbeschichtung für diese Kathodenmaterialien ist klar nachweisbar.

30

35

Beispiel 3:

Zyklisieren bei hohen Temperaturen

5 Das nach Beispiel 1 hergestellte, beschichtete Kathodenpulver, und als Vergleich ein unbeschichtetes Material SP30 Selectipur® von Merck, werden bei 60°C zyklisiert.

10 Zur Elektrodenherstellung wird das Kathodenpulver mit 15% Leitruß und 5% PVDF (Bindermaterial) gut vermischt. Die so hergestellte

Paste wird auf ein Aluminiumnetz, welches als Stromableiter dient, aufgetragen und über Nacht bei 175°C unter Argonatmosphäre und vermindertem Druck getrocknet. Die getrocknete Elektrode wird in der mit Argon gespülten Glove-Box eingeschleust und die Meßzelle eingebaut. Als Gegen- und Referenzelektrode dient Lithiummetall.

15 Als Elektrolyt wird LP 50 Selectipur® von Merck verwendet (1M LiPF₆ in EC:EMC 50:50 Gew.-%). Die Meßzelle mit den Elektroden und dem Elektrolyt wird in einen Stahlbehälter gestellt, der gasdicht verschlossen wird. Die so hergestellte Zelle wird aus der Glove-Box

ausgeschleust und in einen Klimaschrank gestellt, der auf 60°C eingestellt wird. Nach Anschluß der Meßzelle an einen Potentiostaten/Galvanostaten wird die Elektrode gezykelt (Laden: 5 Stunden, Entladen: 5 Stunden).

20 Das Ergebnis ist, daß die Zyklenstabilität des unbeschichteten Spinells geringer als die des beschichteten ist.

25 In den ersten 5 Zyklen laufen irreversible Reaktionen wie zum Beispiel Filmbildung auf Kathode und Anode ab, so daß sie für die Berechnung nicht herangezogen werden. Der Kapazitätsverlust pro Zyklus des unbeschichteten Spinells ist dann 0,78 mAh/g, während der ZrO₂-beschichtete Spinell nur 0,45 mAh/g pro Zyklus verliert.

30 Dies ist fast eine Halbierung des Kapazitätsverlustes pro Zyklus. Dies zeigt, daß die Hochtemperaturzyklenstabilität der Kathodenpulver durch Beschichtung mit Oxiden deutlich verbessert ist.

Patentansprüche

5

1. Lithium-Mischoxid-Partikel, dadurch gekennzeichnet, daß diese mit einem oder mehreren Metalloxiden beschichtet sind.
2. Lithium-Mischoxid-Partikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel aus der Gruppe $\text{Li}(\text{MnMe}_z)_2\text{O}_4$, $\text{Li}(\text{CoMe}_z)\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Me}_z)\text{O}_2$ und andere Lithium-Interkalations und Insertions-Verbindungen ausgewählt sind.
3. Lithium-Mischoxid-Partikel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxide aus der Gruppe ZnO , CaO , SrO , SiO_2 , CaTiO_3 , MgAl_2O_4 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Ce_2O_3 , Y_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 und MgO ausgewählt sind.
4. Lithium-Mischoxid-Partikel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtdicken der Metalloxide $0,05\text{--}3 \mu\text{m}$ betragen.
5. Kathoden, im wesentlichen Lithium-Mischoxid-Partikel nach einem der Ansprüche 1 bis 4 und übliche Träger- und Hilfsstoffe enthaltend.
6. Verfahren zur Herstellung von mit einem oder mehreren Metalloxiden beschichteten Lithium-Mischoxid-Partikeln, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel in einem organischen Lösungsmittel suspendiert werden, die Suspension mit einer Lösung einer hydrolysierbaren Metallverbindung und einer Hydrolyselösung versetzt und danach die beschichteten Partikel abfiltriert, getrocknet und gegebenenfalls calciniert werden.
7. Verfahren zur Herstellung von mit einem oder mehreren Metalloxiden beschichteten Lithium-Mischoxid-Partikeln gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxide aus der

10

15

20

25

30

35

Gruppe ZnO, CaO, SrO, SiO₂, CaTiO₃, MgAl₂O₄, ZrO₂, Al₂O₃, Ce₂O₃, Y₂O₃, SnO₂, TiO₂ und MgO ausgewählt sind.

8. Verfahren zur Herstellung von mit einem oder mehreren Metalloxiden beschichteten Lithium-Mischoxid-Partikeln gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrolyselösung Säuren, Basen oder Wasser sind.
9. Verwendung von beschichteten Lithium-Mischoxid-Partikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von Kathoden mit verbesserter Lagerfähigkeit und Zyklenfestigkeit bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur.
10. Verwendung von beschichteten Lithium-Mischoxid-Partikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von 4V-Kathoden.
11. Verwendung von beschichteten Lithium-Mischoxid-Partikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 4 in Elektroden für elektrochemische Zellen, Batterien und sekundäre Lithiumbatterien.

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No

PCT/EP 00/03682

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 H01M4/50 H01M4/52 H01M4/62 H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| X | WO 97 49136 A (WESTAIM TECHNOLOGIES INC) 24 December 1997 (1997-12-24) page 5, line 6 -page 7, line 10 claims; examples | 1-3,5, 9-11 |
| Y | EP 0 511 632 A (SONY CORP) 4 November 1992 (1992-11-04) page 3, line 23 -page 4, line 1 page 6, line 27 -page 7, line 21 claims 2,3 | 6-8 |
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 01, 31 January 1997 (1997-01-31) & JP 08 236114 A (SANYO ELECTRIC CO LTD), 13 September 1996 (1996-09-13) cited in the application abstract | 1,2,5,6, 8-11 7 |
| Y | | 1-3,5, 9-11 |
| | | 6-8 |
| | | -/- |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 August 2000

Date of mailing of the international search report

12/09/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Engl, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| |
|------------------------------|
| International Application No |
| PCT/EP 00/03682 |

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| E | EP 0 997 956 A (TODA KOGYO CORP) 3 May 2000 (2000-05-03) examples 13-15 table 3 claims 8,9 | 1-5,9-11 |
| A | AMATUCCI G G ET AL: "Surface treatments of $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ spinels for improved elevated temperature performance" SOLID STATE IONICS, NL, NORTH HOLLAND PUB. COMPANY, AMSTERDAM, vol. 104, no. 1-2, 1 December 1997 (1997-12-01), pages 13-25, XP004126247 ISSN: 0167-2738 cited in the application Abschnitt 3.1. "Lithium borate coatings" | 1-5,9-11 |
| A | EP 0 789 410 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 13 August 1997 (1997-08-13) column 10, line 56 -column 11, line 36 | 1-5,9-11 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern: Application No

PCT/EP 00/03682

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|--------------|------------------|
| WO 9749136 A | 24-12-1997 | AU | 2947597 A | 07-01-1998 |
| | | CA | 2257985 A | 24-12-1997 |
| | | EP | 0907975 A | 14-04-1999 |
| EP 0511632 A | 04-11-1992 | JP | 4329267 A | 18-11-1992 |
| | | JP | 5013082 A | 22-01-1993 |
| | | DE | 69223174 D | 02-01-1998 |
| | | DE | 69223174 T | 18-06-1998 |
| JP 08236114 A | 13-09-1996 | NONE | | |
| EP 0997956 A | 03-05-2000 | JP | 2000128540 A | 09-05-2000 |
| | | JP | 2000169152 A | 20-06-2000 |
| EP 0789410 A | 13-08-1997 | JP | 9213321 A | 15-08-1997 |
| | | JP | 9213322 A | 15-08-1997 |
| | | JP | 9245785 A | 19-09-1997 |
| | | DE | 69701411 D | 20-04-2000 |
| | | DE | 69701411 T | 06-07-2000 |
| | | US | 5744266 A | 28-04-1998 |
| | | US | 5928714 A | 27-07-1999 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: als Aktenzeichen

PCT/EP 00/03682

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 H01M4/50 H01M4/52 H01M4/62 H01M10/40

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|---------------------|
| X | WO 97 49136 A (WESTAIM TECHNOLOGIES INC) 24. Dezember 1997 (1997-12-24) | 1-3, 5, 9-11 |
| Y | Seite 5, Zeile 6 -Seite 7, Zeile 10 Ansprüche; Beispiele | 6-8 |
| X | EP 0 511 632 A (SONY CORP) 4. November 1992 (1992-11-04) | 1, 2, 5, 6, 8-11 |
| Y | Seite 3, Zeile 23 -Seite 4, Zeile 1 Seite 6, Zeile 27 -Seite 7, Zeile 21 Ansprüche 2, 3 | 7 |
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 01, 31. Januar 1997 (1997-01-31) & JP 08 236114 A (SANYO ELECTRIC CO LTD), 13. September 1996 (1996-09-13) in der Anmeldung erwähnt | 1-3, 5, 9-11 |
| Y | Zusammenfassung | 6-8 |
| | | -/- |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

| | |
|--|---|
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen | * T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist |
| * A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist | * X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden |
| * E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist | * Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist |
| * L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) | * & * Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |
| * O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht | |
| * P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist | |

| | |
|---|---|
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts |
| 18. August 2000 | 12/09/2000 |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016 | Bevollmächtigter Bediensteter Engl, H |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03682

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| E | EP 0 997 956 A (TODA KOGYO CORP) 3. Mai 2000 (2000-05-03) Beispiele 13-15 Tabelle 3 Ansprüche 8,9 | 1-5,9-11 |
| A | AMATUCCI G G ET AL: "Surface treatments of $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ spinels for improved elevated temperature performance" SOLID STATE IONICS, NL, NORTH HOLLAND PUB. COMPANY. AMSTERDAM, Bd. 104, Nr. 1-2, 1. Dezember 1997 (1997-12-01), Seiten 13-25, XP004126247 ISSN: 0167-2738 in der Anmeldung erwähnt Abschnitt 3.1. "Lithium borate coatings" | 1-5,9-11 |
| A | EP 0 789 410 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 13. August 1997 (1997-08-13) Spalte 10, Zeile 56 -Spalte 11, Zeile 36 | 1-5,9-11 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

| | |
|-----------------|----------------------|
| Internat | ionales Aktenzeichen |
| PCT/EP 00/03682 | |

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|--|-------------------------------|
| WO 9749136 A | 24-12-1997 | AU 2947597 A | | 07-01-1998 |
| | | CA 2257985 A | | 24-12-1997 |
| | | EP 0907975 A | | 14-04-1999 |
| EP 0511632 A | 04-11-1992 | JP 4329267 A | | 18-11-1992 |
| | | JP 5013082 A | | 22-01-1993 |
| | | DE 69223174 D | | 02-01-1998 |
| | | DE 69223174 T | | 18-06-1998 |
| JP 08236114 A | 13-09-1996 | KEINE | | |
| EP 0997956 A | 03-05-2000 | JP 2000128540 A | | 09-05-2000 |
| | | JP 2000169152 A | | 20-06-2000 |
| EP 0789410 A | 13-08-1997 | JP 9213321 A | | 15-08-1997 |
| | | JP 9213322 A | | 15-08-1997 |
| | | JP 9245785 A | | 19-09-1997 |
| | | DE 69701411 D | | 20-04-2000 |
| | | DE 69701411 T | | 06-07-2000 |
| | | US 5744266 A | | 28-04-1998 |
| | | US 5928714 A | | 27-07-1999 |